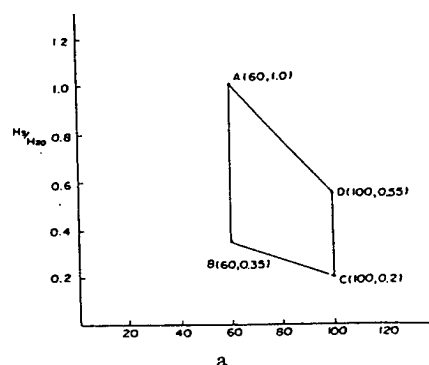


(54) EASILY PROCESSABLE FLUOROELASTOMER

- (11) 2-124910 (A) (43) 14.5.1990 (19) JP
 (21) Appl. No. 64-196038 (22) 28.7.1989 (33) JP (31) 88p.188205 (32) 29.7.1988
 (71) ASAHI CHEM IND CO LTD (72) KENICHI HAYASHI(1)
 (51) Int. Cl⁵. C08F214/22, C08F214/28

PURPOSE: To obtain the title elastomer with excellent compression resistant permanent strain characteristics and mechanical characteristics, good moldability and good mold release characteristics by using a specified two- or three-dimensional polymer with a specified MW and MW distribution.

CONSTITUTION: A fluoroelastomer contg. vinylidene fluoride units (A) and hexafluoropropylene units (B) at a ratio of 40:60 to 80:20 and another fluoroelastomer contg., in addition to units A and B, 35wt.% or less tetrafluoroethylene units (C) based on the total wt., both having an intrinsic viscosity of 60-100ml/g, a ratio of wt.-average MW to number-average MW (M_w/M_n) of 2-4 and such a relation that the ratio of the peak height H_s at MW of 50,000 of the MW distribution measured by means of GPC to peak height H_{20} at MW of 200,000, i.e., (H_s/H_{20}) and the intrinsic viscosity are within the region obtd. by connecting successively points A (60, 1.0), B (60, 0.35), C (100, 0.2) and D (100, 0.55) with a straight line in the Cartesian coordinate system wherein η is the abscissa and H_s/H_{20} is the ordinate.



a: limiting viscosity (η) (ml/g)

(54) PREPARATION OF COUMARONE RESIN

- (11) 2-124913 (A) (43) 14.5.1990 (19) JP
 (21) Appl. No. 63-277477 (22) 4.11.1988
 (71) NIPPON STEEL CHEM CO LTD (72) TSUNENORI YANAI(1)
 (51) Int. Cl⁵. C08F244/00

PURPOSE: To prevent the color number of a resin from changing for the worse and the rate of resinification from decreasing and to make it possible to adjust the softening pt. by polymerizing a phenol with a distilled oil obtd. by washing a specified crude solvent naphtha with an acid and distilling it in the presence of a catalyst.

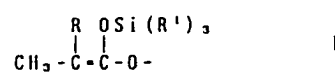
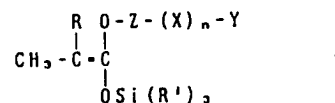
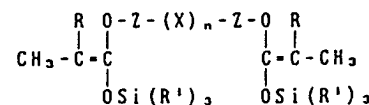
CONSTITUTION: A distilled oil (A) is obtd. by washing a crude solvent naphtha contg. unsatd. compd. such as 2-6wt.% coumarone, 20-30wt.% indene, 5-15wt.% styrene, etc., obtd. by performing fractional distillation of coke over gas oil, tar gas oil, etc., if necessary; with an alkali and then, with a fully diluted sulfuric acid to remove bases and then distilling it to remove a heavy fraction. 100 pts.wt. component A and 1-15 pts.wt. phenol (B) (e.g., m-cresolic acid) are polymerized at 40-120°C in the presence of a Friedel-Crafts catalyst (e.g., boron trifluoride-dimethyl ether complex).

(54) BLOCK COPOLYMER AND PREPARATION THEREOF

- (11) 2-124914 (A) (43) 14.5.1990 (19) JP
 (21) Appl. No. 64-186099 (22) 20.7.1989 (33) JP (31) 88p.183085 (32) 22.7.1988
 (71) MITSUBISHI RAYON CO LTD (72) MASAHIRO SUGIMORI(1)
 (51) Int. Cl⁵. C08F279/02

PURPOSE: To obtain the title polymer useful as a polymer surface modifier, a raw material for coating, etc., by performing living polymn. of a (meth)acrylate in the presence of a specified initiator and a Lewis acid or a compd. serving as a source of anion supply.

CONSTITUTION: Living polymn. of a (meth)acrylate (A) is performed at -100 to 100°C in the presence of an initiator (B) which is pref. a compd. of formula I or II [wherein R is H, a 1-3C linear alkyl; R' is H, a 1-6C alkyl; Y is a terminal group having no reactive group; Z is a single bond, a 5C or lower polymethylene which may have a methyl side chain, $-(W-O)_m-$, $-W-O-W-$ (wherein W is a 5C or lower polymethylene which may have a methyl side chain; m is 1-5); X is any polymeric repeating unit; n is 5 or smaller] and consists of a polymeric compd. having a functional group of formula III on its terminal and a Lewis acid or a compd. which is selected from HF_2 , $(CH_3)_3SiF_2$ and F^- and serving as a source of anion supply (C) in the substantial absence of water.



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-124914

⑬ Int.Cl.⁵
C 08 F 279/02

識別記号
MRD

庁内整理番号
7142-4J

⑭ 公開 平成2年(1990)5月14日

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全9頁)

⑮ 発明の名称 ブロック共重合体及びその製造方法

⑯ 特 願 平1-186099

⑰ 出 願 平1(1989)7月20日

優先権主張 ⑱ 昭63(1988)7月22日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 昭63-183085

㉑ 発 明 者 杉 森 正 裕 愛知県名古屋市東区砂田橋4丁目1番60号 三菱レイヨン株式会社内

㉒ 発 明 者 武 田 晴 子 神奈川県川崎市多摩区登戸3816番地 三菱レイヨン株式会社内

㉓ 出 願 人 三菱レイヨン株式会社

㉔ 代 理 人 弁理士 若 林 忠

東京都中央区京橋2丁目3番19号

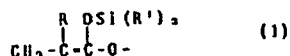
明 細 書

1. 発明の名称

ブロック共重合体及びその製造方法

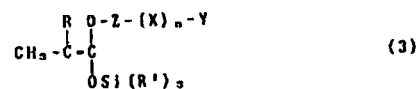
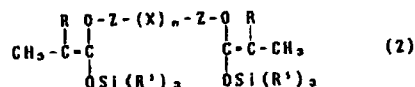
2. 特許請求の範囲

1) 実質的に水不存在下に、下記一般式(1)で示される官能基を末端に有する高分子化合物を開始剤として用いて、ルイス酸の存在下又は HF_3^- 、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}_2^-$ 及び F^- から選ばれるアニオンの供給源となる化合物の存在下で、(メタ)アクリル酸エステルのリビング重合を行なうことを特徴とするブロック共重合体の製造方法。



(但し、式中RはH又は炭素数1～3の直鎖アルキル基、R'はH又は炭素数1～6のアルキル基を示す。)

2) 一般式(1)で示される官能基を末端に有する高分子化合物が、下記一般式(2)又は(3)



(但し、式中RおよびR'は前記と同じ意味を表わし、Yは反応活性基を有さない末端基、Zは単結合、メチル側鎖を有していてもよい炭素数5以下のポリメチレン基、 $-(\text{W}-\text{O})_m-$ 又は $-\text{W}-\text{O}-\text{W}-$ (ここで、Wはメチル側鎖を有していてもよい炭素数5以下のポリメチレン基を示し、mは1～5の整数を示す)、Xは任意の高分子の繰返し単位、nは5以上の整数を示す。)

で表わされる化合物である請求項1記載の製造方法。

3) 請求項1記載の製造方法で製造されてなるブロック共重合体。

4) 一般式 $\text{A}-\text{B}-\text{A}$ または $\text{A}-\text{B}$ で表わされ、セグメントAがポリ(メタ)アクリル酸エステル

セグメントで、セグメントBがその主たる繰返し単位を



とするセグメントであり、

セグメントAとセグメントBとが前記一般式(1)で表わされる基に由来する単位で結合されてなるブロック共重合体。

5) 一般式A-B-AまたはA-Bで表わされ、セグメントAがポリ(メタ)アクリル酸エステルセグメントで、セグメントBがその主たる繰返し単位をアルキレンオキシドに由来する単位とするセグメントであり、セグメントAとセグメントBとが前記一般式(1)で表わされる基に由来する単位で結合されてなるブロック共重合体。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、高分子素材の表面改質剤、ポリマーアロイにおける相溶化剤、コーティング用素材、膜素材等の機能性高分子材料として有用な新規なブロック共重合体の製造方法及びこの製法により

ブロック共重合体以外は実用化されていない。また、高分子過酸化物を用いてラジカル重合によりブロック共重合体を製造しようとする試みもあるが、高分子過酸化物の取扱いが危険であるばかりでなく、成り行きでしか高分子構造の制御ができないことから実用化には至っていない。更に、高分子同士の反応によりブロック共重合体を合成する試みもあるが、共通溶媒の選択等、反応条件の設定が困難であり、かつブロック化の効率が低いこともあり、やはり実用化に至っていない。

(発明が解決しようとする課題)

ブロック共重合体を合成する手法の1つとして、いわゆるグルーブトランスファー重合法が特開昭58-13803号に開示されている。しかし、この明細書に記載されている方法は、実際問題としては、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル等のアクリル系モノマーにのみ有効であり、構造の全く異なる高分子鎖同士を結合させたブロック共重合体の合成はこれまでは困難であるとされていた。

製造された新規なブロック共重合体に関する。より詳しくは、一方のセグメントが(メタ)アクリル酸エステルである新規なブロック共重合体の製造方法及びこの製法により製造された新規なブロック共重合体に関する。

(従来の技術)

構造の異なる高分子鎖AおよびBを、A-B、A-B-Aのような形式で結合させたブロック共重合体は、高分子鎖AおよびBそれぞれの性質を有するため、表面改質剤、相溶化剤、コーティング用素材、膜素材等の機能性高分子材料として有望であることは従来より知られていた。しかし、ブロック共重合体自体の合成が容易でないこと、特に性質の全く異なる高分子鎖同士を結合させる方法が殆どないことから実用化は困難とされてきた。

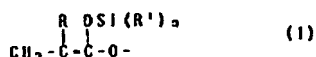
例えば、このようなブロック共重合体の合成方法として最も一般的なアニオンリビング重合法においても、アニオンリビング重合可能なモノマー種が限られているため、スチレン-ジエン系のブ

本発明の目的は、新規でかつ有用な各種のブロック共重合体を製造するための新規なブロック共重合体の製造方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、上記新規なブロック共重合体の製造法により製造された、ポリマーの表面改質剤、ポリマーアロイの相溶化剤、コーティング用素材として有用な新規なブロック共重合体を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

すなわち、本発明は、実質的に水不存在下に、下記一般式(1)で示される官能基を末端に有する高分子化合物を開始剤として用いて、ルイス酸の存在下又は HF_2^- 、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}_2^-$ 及び F^- から選ばれるアニオンの供給源となる化合物の存在下に、(メタ)アクリル酸エステルのリビング重合を行なうことを特徴とするブロック共重合体の製造方法である。



(但し、式中RはH又は炭素数1～3の直鎖アルキル基、R'はH又は炭素数1～6のアルキル基を示す。)

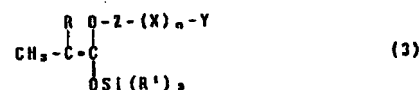
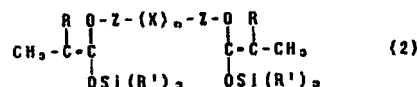
また、もう一つの本発明は、一般式A-B-A又はA-Bで示され、セグメントAがポリ(メタ)アクリル酸エステルからなり、セグメントB



ンオキサイドに由来する単位とするセグメントであり、セグメントAとBとが前記一般式(1)で示される基に由来する単位を介して結合されてなるブロック共重合体である。

(作用)

本発明で用いられる上記一般式(1)で示される官能基を末端に有する高分子化合物としては、下記一般式(2)または(3)で示されるものを好ましいものとして例示できる。



(但し、式中RはH又は炭素数1～3の直鎖アルキル基、R'はHまたは炭素数1～6のアルキル基、Yは反応活性基を有さない末端基、Zは単結合、メチル鎖を有していてもよい炭素数5以下のポリメチレン基、 $-(\text{W}-\text{O})_m-$ 又は $-\text{W}-\text{O}-\text{W}-$ (ここでWはメチル鎖を有していてもよい炭素数5以下のポリメチレン基を示し、mは1～5の整数を示す)、Xは任意の高分子の繰返し単位、nは5以上の整数を示す。)

ここで、反応活性基を有さないとは、化合物

$\text{HO}-\text{Z}-(\text{X})_n-\text{Y}$ と $\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{O} \\ | \quad || \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{COOH} \end{array}$ との反応時、この反応により得られたエステルをシリル化し一般式(3)の化合物を合成する反応時、及び該化合物存在下での(メタ)アクリル酸エステルの重合反応時の

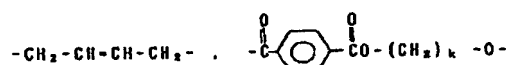
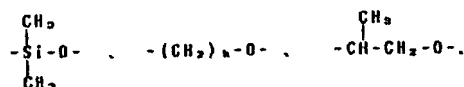
いずれにおいても、反応するような基を有していないことを意味するものである。なお、反応活性基としては、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基、モノアルキルアミノ基のような活性基を有する基、および重合性2重結合が例示できる。すなわち、Yとして、アルキル基、アリール基、アラールキル基、アルキル、アリール又はアラールキルエステル基、アルキルカルボニル基、ジアルキルアミノ基等を例示できるが、これらに限定されるものではない。

上記のXで表わされる繰返し単位(一般式(1)で示される官能基を末端に有する高分子化合物の主たる繰返し単位)は、ブロック共重合体の一方のセグメントの主成分となるものであり、重合または縮合によってオリゴマーあるいはポリマーを形成できるものであればどのような繰返し単位であってもよく、エチレン性不飽和結合を有するモノマーの不飽和基をひらいた繰返し単位、エステル結合を有する繰返し単位、アミド結合を有する繰返し単位、エーテル結合を有する繰返し単位等

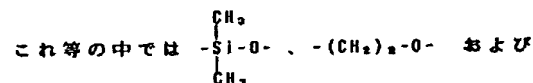
各種の繰返し単位を挙げることができ、目的に応じて適宜選択すればよい。

なお、Xが(メタ)アクリル酸エステルに由来する繰返し単位であると、ブロック共重合体としての特徴が充分発揮されない恐れがあるので、Xは(メタ)アクリル酸エステルに由来する繰返し単位以外のものを用いることが好ましいが必ずしもこれを除外するものではない。

繰返し単位Xの好ましい具体例として下記のもの挙げることができる。



(但し、kは1～12の整数を表わす)



$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}- \end{array}$ が好ましい。

一般式(1)で示される官能基を末端に有する高分子化合物の重合度(一般式(2)、(3)における n)は5以上であり、10~300であることが好ましい。重合度が5未満の場合は、ブロック共重合体中のこのセグメントがそれ固有の特徴を発揮するには短すぎ、ブロック共重合体としての特徴を発揮し難い。重合度が300を超えるとそれだけ開始剤あるいはブロック共重合体の合成が困難になる傾向にあり、これに代わるメリットも見出し難い。分子量で表現すれば、一般式(2)又は(3)で表わされる高分子化合物は、その数平均分子量は通常400~100000であり、1000~30000であることが好ましい。

一般式(1)で示される官能基を末端に有する高分子化合物の繰返し単位がシリコン系のものである場合はシリコン系オリゴマーの片又は両末端にヒドロキシ基の導入が容易になることから-Z-が-W-、-(W-O)-又は-W-O-W-(W

2-メチル吉草酸($R=n$ -プロピル基)を示すことができる。該当カルボン酸の入手の容易性、反応の容易性の点から R がメチル基であることが好ましい。 R' は H 又は炭素数1~6のアルキル基を示し、原料入手の容易性からメチル基であることが好ましい。アルキル基の炭素数7以上のものも用いることができるが、原料の入手が困難であり、 H 又は炭素数1~6のアルキル基に代えて炭素数7以上のものを用いるべき理由も特にない。

本発明でリビング重合に用いる(メタ)アクリル酸エステルとしては、どのようなものも用いることができ、その代表例としては(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸 n -ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸2,2,2-トリフルオロエチル、(メタ)アクリル酸2,2,3,3-テトラフルオロプロピル、(メタ)アクリル酸2-トリメチルシリルエチル、(メタ)アクリル酸トリメチルシリル等を挙げることができる。この(メタ)アクリル酸エステルは単一成分

はメチル側鎖を有していてもよい炭素数5以下のポリメチレン基を示し、 m は1~5の整数を示す)であることが好ましく、-W-又は-W-O-W-であることがより好ましい。

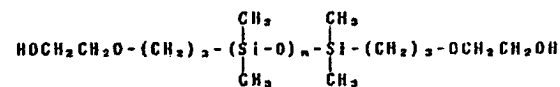
一般式(1)で示される官能基を末端に有する高分子化合物の繰返し単位がエステル基を有するものやアミド基を有するものである場合は-Z-は単結合でもよい。

一般式(1)、(2)および(3)における R は、 H 、メチル基、エチル基又は n -プロピル基である。これは、これらの R に対応する構造を有する原料カルボン酸が後述の一般式(2)および(3)の化合物の製法で $\text{HO}-Z-(X)_n-Z-\text{OH}$ 又は $\text{HO}-Z-(X)_n-Y$ と反応させ、次いで α 位の炭素についた H を引き抜かせる反応が容易で、かつカルボン酸として入手しやすいものという観点から選択されたものである。すなわち、一般式(2)および(3)の化合物の製造の原料カルボン酸としては、プロピオン酸($R=H$)、イソ酪酸($R=$ メチル基)、2-メチル酪酸($R=$ エチル基)又は

でもよいが(メタ)アクリル酸エステル同士のブレンド物でもよく、(メタ)アクリル酸エステルと共重合可能な他のモノマーを少量用いることもでき、必要に応じて多官能(メタ)アクリル酸エステルを添加することもできる。また、異なる(メタ)アクリル酸エステルを反応系に多段に添加して重合すれば、ポリ(メタ)アクリル酸エステルセグメント自体もブロック共重合体とすることができる。

以下に本発明のブロック共重合体の製造方法につき更に説明する。

まず、両末端又は片末端に水酸基を有するポリマーを準備する。両末端に水酸基を有する下記構造のポリジメチルシロキサン系ジオール



は市販品で入手可能である。

ポリエステルであればジカルボン酸又はジカルボン酸ジエステルとジオールとの反応において

オールを過剰に用いれば両末端に水酸基を有するものが得られ、同様の反応でモノオールを過当量添加すれば片末端に水酸基を有するものも得られる。モノヒドロキシモノカルボン酸クロリドの縮合又はオリゴメリゼーションを行い、過当量のモノオールを併用することによっても片末端水酸基のエステルが得られ、ポリアミドの場合も同様の手法で両末端又は片末端に水酸基を有するものが調製できる。

ポリエーテルの場合は当然末端に水酸基が存在し、ビニル重合（オリゴメリゼーション）の場合は末端に残った重合開始剤又は連鎖移動剤の官能性を利用してあるいはアルキレングリコールを停止剤としたアニオンリビング重合法により水酸基を導入することができる。

以下、式(2)又は(3)の化合物の合成を $R = \text{メチル基}$ の場合を例にとり説明する。

まず、両末端又は片末端に水酸基を有するポリマーとイソ酪酸とを反応させる。この反応は通常のアルコールと酸の脱水縮合反応条件を採用すれ

ばよい。例えば両末端あるいは片末端に水酸基を有するポリマーとイソ酪酸とを必要に応じてベンゼン等の溶媒を用いて混合し、 ρ -トルエンスルホン酸のような脱水触媒の存在下に生成する水を除去しながら反応させてやれば良い。

次に、こうして得られた少なくとも一方の末端がイソ酪酸エステル化したポリマーまたはオリゴマーから、例えばリチウムジイソプロピルアミド等の試薬を用いてイソ酪酸部分のメチンプロトンを引き抜き、ついでトリメチルシリルクロライド等のシリル化剤と反応させることにより、末端をケテンシリルアセタール化する反応により、本発明で用いる一般式(2)又は(3)で表わされる高分子開始剤を得ることができる。

即ち、例えば、0℃で n -ブチルリチウムとジイソプロピルアミンとから調製したリチウムジイソプロピルアミド（以下LD Aと略す）のTHF溶液に、1段目で合成した末端がイソ酪酸エステル化したポリマーを（必要に応じてTHF溶液にしたもの）をゆっくりと加えて反応させ、つい

で過剰量のトリメチルシリルクロライド等のシリル化剤を加えて反応させることにより、末端がケテンシリルアセタール化したポリマーまたはオリゴマーを合成することができる。

シリル化剤としては、トリメチルシリルクロライドの他、トリ- n -ブチルシリルクロライド、 t -ブチルジメチルシリルクロライド、ヘキサメチルジシラザン、ヘキサエチルジシラザン、ヘキサ- i -ブチルジシラザン、ヘキサ- t -ブチルジシラザン等が好適に用いられる。

上記の反応は、本発明で開始剤として用いる末端がケテンシリルアセタール化したポリマーを合成する方法として好ましい方法であるが、高分子開始剤の合成方法は必ずしも上記の方法に限定されるわけではない。

本発明においては、ブロック共重合体は上記のような方法で製造した高分子化合物を開始剤とし、不活性ガス雰囲気中または高真空下のような実質的に水の不存在下に、 ZnCl_2 、 ZnBr_2 、 ZnI_2 等のルイス酸の存在下又は HF_2^- 、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}_2^-$ 及

び F^- から選ばれるアニオンの供給源となる化合物の存在下で、（メタ）アクリル酸エステルを反応系に添加してリビング重合を行うことにより製造することができる。なお、逆に（メタ）アクリル酸エステルが仕込まれた反応容器内に高分子開始剤及び触媒を添加して重合を実施してもよい。

開始剤として式(1)に示す官能基を両末端に有する高分子化合物を用いた場合には、 $A-B-A$ 型のトリブロック共重合体が生成し、片末端に有する高分子化合物を用いた場合には $A-B$ 型のジブロック共重合体が生成する。セグメントAとセグメントBとは前記一般式(1)で示される基に由来する単位を介して結合される。ここで、セグメントAが（メタ）アクリル酸エステル重合体のセグメントである。セグメントAの数平均分子量は、通常1000~300000であり、3000~100000であることが好ましい。

触媒として作用するルイス酸化合物としては、 ZnCl_2 、 ZnBr_2 、 ZnI_2 等のハロゲン化亜鉛化合物の他、モノおよびジアルキルアルミニウムハライ

D、ジアルキルアルミニウムオキシドを代表的なものとして例示でき、その他、前記特開昭58-13803号に例示された化合物が使用できる。これらの中ではハロゲン化亜鉛化合物が好ましい。

触媒として作用する HF_2^- 、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}_2^-$ 、 F^- 等のアニオンの供給源となる化合物の代表的な具体例としては、 HF_2^- または $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}_2^-$ のトリスジメチルスルホニウム塩（以下、TAS塩と略記する）、すなわち、 $\text{TAS}^+\text{HF}_2^-$ 、 $\text{TAS}^+(\text{CH}_3)_3\text{SiF}_2^-$ およびテトラブチルアンモニウムフルオライド $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+\text{F}^-]$ 等を挙げることができる。

本発明におけるブロック共重合体を合成するための重合反応は無溶媒で行うことも可能であるが、一般的には適当な溶媒中で行うのが好ましい。触媒としてルイス酸を用いる場合の適当な溶媒の例としてはジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン等の塩素化炭化水素系溶媒、トルエン等を挙げることが出来る。テトラヒドロフラン等のルイス酸で反応する溶媒は不適当である。また、触媒としてアニオンの供給源となる化合物を用いる場

合の適当な溶媒の例としてはテトラヒドロフラン（THF）、トルエン、アセトニトリル等をあげることができる。塩化エチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素系の溶媒は好ましくない。これら溶媒を使用する場合には常法に従って十分に脱水・精製したものを使用する必要がある。脱水・精製の不十分な溶媒を使用した場合には（メタ）アクリル酸エステルの重合はリビング重合にならず目的とするブロック共重合体は得られない。同様に反応は十分に脱水・精製した不活性ガス中あるいは高真空下で行うことが必要である。

ブロック共重合体を合成する際の開始剤と（メタ）アクリル酸エステルモノマーの比率は、モル比で10～500の間であることが適当である。

本発明の製造方法においては、ブロック共重合体は（メタ）アクリル酸エステル重合体セグメント（セグメントA）をリビング重合により合成している。したがって、（メタ）アクリル酸エステル重合体セグメント自体をブロック共重合体にすることも可能である。例えば、まず高分子開始剤

(3)を用いてアクリル酸ブチルの重合を行い、次いでアクリル酸メチルを添加して重合させれば[PMA-PBuA]-B型のブロック共重合体が生成する。

本発明におけるブロック共重合体の合成は、 -100°C ～ 100°C の温度範囲で実施できる。より好ましい温度範囲は -75°C ～ 50°C である。

(実施例)

以下、本発明を実施例に従ってより具体的に説明するが、本発明は必ずしもこれらに限定されるものではない。

なお、実施例中の「部」はいずれも「重量部」である。

また、実施例中に示した分子量・分子量分布の値は、下記の条件でGPC法により求めたポリスチレン換算分子量である。

GPC測定条件

装置：ウォーターズ社 201D コンパクト型
カラム：TSK gel GMHXL + 4000HXL + 2500HXL
溶媒：THF

温度： 30°C

流量： 0.7ml/min

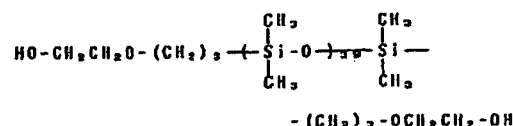
試料濃度：1%

さらに、例中に示した T_g （ガラス転移温度）の値はDSC（示差走査熱量計）により求めた。なお、昇温速度は 20°C/min であった。

実施例1

（シリコン系高分子開始剤の合成）

両末端に水酸基を有する下記構造式のポリジメチルシロキサン系ジオール化合物（分子量約3200）20mmolとイソ酪酸65mmolを0.15mmolのp-トルエンスルホン酸とともに約100mlのベンゼンに溶解し、生成する水を冷却管中に入れたモレキュラーシーブに吸着させて除去しながら6時間還流することにより、両末端がイソ酪酸エステル化したシリコン系化合物を合成した。



反応生成物から溶媒を留去し、炭酸水素ナトリウム飽和水溶液、次いで蒸留水で洗浄後、オイル脂を硫酸マグネシウムで乾燥し、無色透明・オイル状の両末端がイソ酪酸エステル化したシリコン系化合物を単離した。

次いで、別の反応容器に脱水精製したTHF 50mlとジイソプロピルアミン30mmolを入れ、反応系の温度を0℃に冷却後、*n*-ブチルリチウムの1.5モル濃度ヘキサン溶液 40mlを加え、LDAのTHF溶液を調製した。この溶液に両末端がイソ酪酸エステル化したシリコン系化合物10mmolを30分以上かけてゆっくりと加え、さらに、攪拌下1時間反応を継続させた。次いで、この溶液にトリメチルシリルクロライド40mmolを添加し、8時間反応させた後、溶媒等の低沸点成分を減圧留去して、末端がケテンシリルアセタール化したポリジメチルシロキサン系化合物を合成した。末端のケテンシリルアセタール化は、IR分析により、反応の進行にともなうC=O伸縮振動のピーク(1740 cm^{-1})の消失とC=C伸縮振動のピーク

共重合体を得た。

このブロック共重合体の数平均分子量は11000、分子量分布は1.4であった。また、T_gは-120℃及び0℃であった。

実施例2

出発物質となるポリジメチルシロキサン系ジオールとして分子量6000のものを用いた以外は実施例1と全く同様にしてPMA-PDMS-PMAトリブロック共重合体の製造を行った。高分子開始剤の合成、ブロック共重合体の製造ともスムーズに進行し、中央のポリジメチルシロキサンセグメントの分子量が6000、両端のPMAセグメントの分子量がそれぞれ4500のトリブロック共重合体を合成することができた。またT_gは-130℃及び0℃であった。

実施例3

MA 0.5molを添加後、反応系の温度が20℃に下がるのを待って、少量サンプリングした後、反応系の温度が50℃を超えないように注意しながら0.5molのアクリル酸 2,2,2-トリフルオロエチル

(1710 cm^{-1})の出現によって確認した。

(PMA-ポリジメチルシロキサン-PMAトリブロック共重合体の製造)

アルゴン導入管、攪拌機、排気管を備えた1ℓの反応容器を十分にアルゴン置換した後、反応容器内に十分に脱水精製した1,2-ジクロロエタン300ml、塩化亜鉛50mmolおよび開始剤として上記の末端がケテンシリルアセタール化したポリジメチルシロキサン系化合物5mmolを仕込み、攪拌下、反応系の温度を0℃に設定した。次いで、アクリル酸メチル(以下、MAと略記する)0.5molを反応系の温度が50℃を超えないように注意しながら20分かけて滴下し、更に1時間反応させて重合反応を完了させた。次いで、0.1molの塩酸を含むメタノール10mlを添加し、10分間攪拌することにより、重合体の生長末端を失活させ、反応を停止した。

次いで、ポリマーをメタノールに沈澱させて回収し、乾燥して白色の粉末状のPMA-ポリジメチルシロキサン(PDMS)-PMAトリブロッ

(3FA)を添加し、更に1時間反応を継続させた以外は実施例1と全く同様にしてP3FA-PMA-PDMS-PMA-P3FAという分子構造を持つブロック共重合体を製造した。重合はスムーズに進行し、白色の粉末状ポリマーが得られた。中間生成物であるPMA-PDMS-PMAブロック共重合体および最終生成物であるP3FA-PMA-PDMS-PMA-P3FAブロック共重合体の分子量は各々11000、24000であり、分子量分布は各々1.4、1.6であった。また、最終生成物のT_gは-120℃、-20℃及び0℃であった。

実施例4

実施例1に示した方法と同様の方法により、分子量6000のポリエチレングリコール(PEG)から両末端にケテンシリルアセタール基を有する高分子開始剤を合成した。この開始剤を用いたことを除いては、実施例1と全く同様の条件でPMA-PEG-PMAブロック共重合体の合成を行った。重合はスムーズに進行し、白色の粉末状のポ

リマーが得られた。(ただし、ポリマーの回収はヘキサン中に沈殿させて行った。)

得られたポリマーの分子量は14000、分子量分布は1.5であった。またT_gは-40℃及び0℃であった。

実施例5

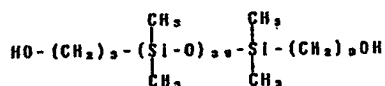
[PMMA-ポリジメチルシロキサン-PMMAトリブロック共重合体の製造]

アルゴン導入管、攪拌機、排気管を備えた1Lの反応容器を十分にアルゴン置換した後、反応容器内に十分に脱水精製したTHF 300mL、トリジメチルアミノスルホニウムピフルオライド 0.2mL (CH₃CN 0.04mol 溶液) および開始剤として実施例1で合成したと同様の末端がケテンシリルアセタール化したポリジメチルシロキサン系化合物 5mmol を仕込み、攪拌下、反応系の温度を0℃に設定した。次いでメタクリル酸メチル(MMA) 0.5mol を反応系の温度が50℃を越えないように注意しながら20分かけて滴下し、更に1時間反応させて重合反応を完了させた。次いで、0.1mol

び90℃であった。

実施例7

出発物質となるポリジメチルシロキサン系ジオールとして、下記構造式の化合物



を用いた以外は実施例5と全く同様にしてPMMA-PDMS-PMMAトリブロック共重合体を製造した。高分子開始剤の合成、ブロック共重合体の製造ともにスムーズに進行し、中央のポリジメチルシロキサンセグメントの分子量が3200、両端のPMMAセグメントの分子量がそれぞれ5000のトリブロック共重合体を得られた。このブロック共重合体のT_gは-120℃及び90℃であった。

実施例8

MMA 0.5mol を添加後、反応系の温度が20℃に下がるのを待って、少量サンプリングした後、反応系の温度が50℃を越えないように注意しながら0.5molのメタクリル酸 2,2,2-トリフルオロエ

の塩酸を含むメタノール 10mL を添加し、10分間攪拌することにより、重合体の生長末端を失活させ、反応を停止した。

次いで、ポリマーをメタノールに沈殿させて回収し、乾燥して白色の粉末状のPMMA-ポリジメチルシロキサン(PDMS)-PMMAトリブロック共重合体を得た。

このブロック共重合体の数平均分子量は12000、分子量分布は1.3であった。またT_gは-120℃及び90℃であった。

実施例6

出発物質となるポリジメチルシロキサン系ジオールとして分子量6000のものを用いた以外は実施例5と全く同様にしてPMMA-PDMS-PMMAトリブロック共重合体の製造を行った。高分子開始剤の合成、ブロック共重合体の製造ともスムーズに進行し、中央のポリジメチルシロキサンセグメントの分子量が6000、両端のPMMAセグメントの分子量がそれぞれ5000のトリブロック共重合体を得られた。また、T_gは-130℃及

チル(3FM)を添加し、更に1時間反応を継続させた以外は実施例5と全く同様にしてP3FM-PMMA-PDMS-PMMA-P3FMという分子構造を持つブロック共重合体を製造した。重合はスムーズに進行し、白色の粉末状ポリマーを得られた。中間生成物であるPMMA-PDMS-PMMAブロック共重合体および最終生成物であるP3FM-PMMA-PDMS-PMMA-P3FMブロック共重合体の分子量は各々12000、27000であり、分子量分布は各々1.3、1.4であった。またT_gは-120℃、70℃及び90℃であった。

実施例9

出発物質として片末端に水酸基を有するポリエチレンオキサイドオリゴマー



を用いた以外は実施例1と同様の方法により、片末端がケテンシリルアセタール化されたポリエチレンオキサイド化合物を合成した(M_n~3000)。

次いで開始剤として上記の片末端がケテンシリ

ルアセタール化したポリエチレンオキシド化合物を用いた以外は実施例1と全く同様にしてPEG-PMMAジブロック共重合体を得た。このブロック共重合体の数平均分子量は13000、分子量分布は1.1であった。またTgは-40℃及び105℃であった。

実施例10

アニオンリビング重合により得られたリビングポリスチレンをエチレンオキシドにより停止させることにより両末端に水酸基を有するポリスチレンを得た(分子量約10,000)。これを出発物質として用いた以外は実施例1と同様の方法により、両末端がケテンシリルアセタール化したポリスチレンを合成した。

次いで開始剤として上記の両末端がケテンシリルアセタール化したポリスチレンを用いた以外は実施例5と全く同様にしてPMMA-PS-PMMAトリブロック共重合体を得た。このブロック共重合体の数平均分子量は18,000、分子量分布1.3であった。また、Tgは90℃及び100℃で

あった。

(発明の効果)

本発明の方法により製造されるブロック共重合体は、ポリマーの表面改質剤、前記式(2)中のXで示される繰返し単位またはこれに類似する繰返し単位を主成分とするポリマーとアクリル系ポリマーとのポリマーアロイにおける相溶化剤として有用であり、さらにコーティング用素材、接着剤等の機能性材料の素材として好適なものであり、実用的にも極めて有用なものである。

特許出願人 三菱レイヨン株式会社
代理人 若 林 忠